

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-324144

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl.

C09D 5/32
F21V 9/04

(21)Application number : 08-251160

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD

(22)Date of filing : 24.09.1996

(72)Inventor : KUNIMATSU MASAOKI
YAMAZAKI YUJI

(30)Priority

Priority number : 08 81418 Priority date : 03.04.1996 Priority country : JP

(54) COMPOSITION FOR FORMING NEAR INFRARED LIGHT-CUTTING FILTER AND NEAR INFRARED LIGHT-CUTTING FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for forming near IR light-cutting filters, high in light transmission in a near IR light region having wavelengths of 700-1400nm.

SOLUTION: This composition contains (i) a binder, (ii) metal oxide or inorganic oxide powder having a light transmittance ratio [(light transmittance for light having a wavelength of 550nm)/(light transmittance for light having a wavelength of 1180nm)] of ≥ 3 , and (iii) a dye having a light transmittance ratio [(light transmittance for light having a wavelength of 550nm)/(light transmittance for light having a wavelength of 740-930nm)] of ≥ 2.7 as essential components.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 27.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開平9-324144

(43)公開日 平成9年(1997)12月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/32	P R B		C 0 9 D 5/32	P R B
F 2 1 V 9/04			F 2 1 V 9/04	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平8-251160	(71)出願人	000003322 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号
(22)出願日	平成8年(1996)9月24日	(72)発明者	国松 正昭 神奈川県横浜市戸塚区汲沢3-36-10
(31)優先権主張番号	特願平8-81418	(72)発明者	山▲崎▼ 雄治 栃木県大田原市薄葉1920-1
(32)優先日	平8(1996)4月3日	(74)代理人	弁理士 山下 穰平
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 近赤外線カットフィルター形成用組成物及び近赤外線カットフィルター

(57)【要約】
【課題】 波長700～1400nmの近赤外領域における光透過率が高い。
【解決手段】 結合剤(i)、光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)／(波長1180nmの光に対する透過率)〕が3以上の金属酸化物又は無機酸化物粉末(ii)、及び光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)／(波長740～930nmの光に対する透過率)〕が2.7以上の染料(iii)、を必須成分として含有する。

(2)

特開平9-324144

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結合剤(i)、光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長1180nmの光に対する透過率)〕が3以上の金属酸化物又は無機酸化物粉末(ii)、及び光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長740~930nmの光に対する透過率)〕が2.7以上の染料(iii)、を必須成分として含有する近赤外線カットフィルター形成用組成物。

【請求項2】 結合剤(i)100重量部に対して、金属酸化物又は無機酸化物粉末(ii)を1~100重量部、染料(iii)を0.02~5重量部含有する、請求項1に記載の近赤外線カットフィルター形成用組成物。

【請求項3】 染料(iii)が下記の(イ)、(ロ)、(ハ)及び(ニ)の染料からなり、それらの重量混合割合が〔1:(0.02~200):(0.02~200):(0.2~1000)〕からなる混合染料である、請求項1又は請求項2に記載の近赤外線カットフィルター形成用組成物。

(イ) 光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長740nmの光に対する透過率)〕が3.5以上の染料

(ロ) 光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長778nmの光に対する透過率)〕が6以上の染料

(ハ) 光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長794nmの光に対する透過率)〕が7以上の染料

(ニ) 光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長930nmの光に対する透過率)〕が2.7以上の染料

【請求項4】 金属酸化物粉末(ii)が錫ドーパ酸化インジウム、アンチモンドーパ酸化錫又はこれらの混合物である、請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルター形成用組成物。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の近赤外線カットフィルター形成用組成物から形成された近赤外線カットフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、近赤外線カットフィルターを形成するための組成物、すなわち可視光には透過性を示し、かつ選択的に近赤外線をカットオフする機能をもった塗膜やフィルム状形成物であるフィルターを形成するための組成物及びフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】近赤外線カットフィルターは、各種ICの誤動作防止手段として、またカードや金券等の偽造防止手段として、さらに冷暖房熱効率向上のための近赤外線反射膜として広く利用されるようになってきた。

2

【0003】ところで、可視領域の波長400~699nmの光に対して透過性であって、近赤外線領域の波長700~2200nmの光に対して吸収性である近赤外線カットオフする機能を有するフィルターの代表的なものとして光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長1180nmの光に対する透過率)〕が3以上の錫ドーパ酸化インジウム(以下、ITOという)やアンチモンドーパ酸化錫(以下、ATOという)などの金属酸化物の薄膜を蒸着法にてガラス基板上に形成したものが知られている。しかしながら、この近赤外線カットフィルターは、高真空や高い精度の雰囲気制御が必要な蒸着装置を使用しなければならないため、製造コストが高くなり、また量産性に劣り、汎用性に乏しい問題点があった。

【0004】そこで低コストで量産可能なITO粉末あるいはATO粉末と結合剤を含有する近赤外線カットフィルター形成用組成物が開発され注目されている(例えば、特開平7-24957号公報、特開平7-70363号公報、特開平7-70481号公報、特開平7-70482号公報、特開平7-70445号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のITO粉末あるいはATO粉末と結合剤を含有する近赤外線カットフィルター形成用組成物より得られる近赤外線カットフィルターは、波長1400nmを超える近赤外線領域における光透過率は非常に低いが、波長700~1400nmの近赤外線領域における光透過率が若干高く、その為この近赤外線領域における光透過率をさらに低くした近赤外線カットフィルターが市場において要望されていた。

【0006】本発明は、従来技術の、ITO粉末やATO粉末と結合剤を含有する近赤外線カットフィルター形成用組成物の上記のような問題点を解決するものであり、即ち本発明は、可視光領域の光に対して透過性があり、また低コストで量産可能な近赤外線カットフィルターを製造することが可能であり、かつ波長700~1400nmの近赤外線領域においても光透過率の低い、近赤外線カットフィルターを製造することが可能な近赤外線カットフィルター形成用組成物及びフィルターを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために種々の研究を行なった結果、特定の染料を配合すれば波長700~1400nmの近赤外線領域においても光透過率の低い近赤外線カットフィルターが得られるという知見を得て本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明は、結合剤(i)、光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長1180nmの光に対する透過率)〕が3以上の金属酸化物又は無機酸化物粉末(以下、これらを総称して酸化物

(3)

特開平9-324144

3

粉末という) (ii)、及び光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長740~930nmの光に対する透過率)〕が2.7以上の染料(iii)、を必須成分として含有する近赤外線カットフィルター形成用組成物及び該組成物から形成された近赤外線カットフィルターを提供するものである。

【0009】以下、本発明を具体的に説明する。

【0010】本発明の近赤外線カットフィルター形成用組成物は、結合剤、酸化物粉末及び染料を必須成分として含有し、さらに必要に応じて溶媒や硬化促進剤、消泡剤、湿潤剤、粘性調整剤等の各種添加剤などを配合したものから構成される。

【0011】本発明において使用される結合剤(i)としては、通常塗料用や成形用等に利用されている可視光領域の光に対して透過性がある各種有機系結合剤が特に制限なく、使用出来、具体的にはアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリブチルアルコール等の各種有機樹脂やラジカル重合性のオリゴマーやモノマー(場合により硬化剤やラジカル重合開始剤と併用する)が代表的なものとして挙げられる。これら結合剤は、常温で液状であるものやホットメルトタイプのものである場合は、必ずしも後述する溶媒は必要でなく、無溶剤型として使用可能である。

【0012】また溶媒に溶解もしくは分散させた場合は、有機溶剤型や水希釈型として使用可能である。

【0013】これら結合剤は常温硬化型、焼付硬化型、紫外線硬化型あるいは冷凍、解凍硬化型等各種硬化タイプのものが使用可能である。

【0014】また結合剤として、Si、Ti、ZrあるいはAlのアルコキシドもしくは、これらの部分加水分解縮合物等の無機系材料も使用可能である。具体的にはエチルシリケート、チタニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシドなどや、これら金属アルコキシドに少量の水及び/又は酸を添加して金属アルコキシドの部分加水分解縮合物としたものが代表的なものとして挙げられる。

【0015】本発明において使用する酸化物粉末(ii)としては、可視光領域の光に対して透過性があり、かつ近赤外線をカットオフするために、光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長1180nmの光に対する透過率)〕が3以上で、平均一次粒子径が0.2μm以下、好ましくは0.1μm以下の酸化物粉末を使用する。

【0016】このような酸化物粉末としては、ITO粉末、ATO粉末、酸化錫等の金属酸化物粉末やガラス粉末等の無機酸化物粉末が代表的なものとして挙げられる。

4

【0017】特に本発明においては、波長1400nmを超える近赤外領域における光透過率の非常に低いITO粉末、ATO粉末が好適である。ITO粉末は、例えば特開平7-70482号公報等に記載の方法により製造される。

【0018】すなわち、例えばSn/(Sn+In)のモル比が約0.01~0.15となる割合でInとSnの水溶性化合物(塩化物、硝酸塩等)を水に溶解させた水溶液をアルカリ水溶液(アルカリ金属又は、アンモニウムの水酸化物、炭酸塩等の水溶液)と反応させて加水分解し、In-Sn共沈混合水酸化物を析出させる。このようにして得た含水状態のIn-Sn共沈混合水酸化物を乾燥して水分を除去した無水の混合水酸化物又は脱水をさらに進めて少なくとも部分的に酸化物とした混合(水)酸化物を原料として用いる。該原料を、酸素遮断下の加圧不活性ガス雰囲気中で完全に酸化物になるまで焼成するとITO粉末が得られる。

【0019】ATO粉末は、例えば特公平4-58511号公報等に記載の方法により製造される。

【0020】すなわち、アンチモンが0.1~20重量%で、残りが実質的に酸化錫となる割合で、アルコール、塩酸水溶液、アセトンあるいはこれらの混合液に塩化錫と塩化アンチモンとを溶解させて得られる溶液を加熱水中に加え、Sb含有のSnO₂の沈澱物を析出させ、これを濾別洗浄した後、焼成、粉碎するとATO粉末が得られる。

【0021】本発明において使用する染料(iii)は、酸化物粉末単独の場合の波長700~1400nmの近赤外領域における光透過率が若干高い課題を解消する為に配合するものであり、そのため光透過率比〔(波長550nmの光に対する透過率)/(波長740~930nmの光に対する透過率)〕が2.7以上の染料である。

【0022】このような染料としては、HR-175、HR-181、HR-180、MIR-316、SIR-114、SIR-130、SIR-132、SIR-159、PA-1001(以上いずれも三井東圧化学社製商品名)、Kayasorb IR-750、Kayasorb IR-820、Kayasorb IRG-002、Kayasorb IRG-003、Kayasorb IRG-022、Kayasorb IRG-023、Kayasorb CY-2、Kayasorb CY-4、Kayasorb CY-9、Kayasorb CY-20(以上いずれも日本化薬社製商品名)等が代表的なものとして挙げられる。

【0023】特に本発明においては、下記の(イ)、(ロ)、(ハ)及び(ニ)からなる混合染料が、波長700~1400nmの近赤外領域において光透過率の低い近赤外線カットフィルターが得られるので好ましい。

【0024】すなわち、(イ)光透過率比〔(波長55

(4)

特開平 9-324144

5

6

0nmの光に対する透過率) / (波長740nmの光に対する透過率) が3.5以上の染料(例えば前述のHR-175、Kayasorb IR-750等)、

(ロ) 光透過率比[(波長550nmの光に対する透過率) / (波長778nmの光に対する透過率)]が6以上の染料(例えば前述のHR-181、Kayasorb IR-750、Kayasorb CY-9等)、

(ハ) 光透過率比[(波長550nmの光に対する透過率) / (波長794nmの光に対する透過率)]が7以上の染料(例えば前述のHR-180、Kayasorb IR-820、Kayasorb CY-9等)及び(ニ) 光透過率比[(波長550nmの光に対する透過率) / (波長930nmの光に対する透過率)]が2.7以上の染料(例えば前述のMIR316、Kayasorb IRG-002、Kayasorb IRG-022等)からなる混合染料で、かつその重量混合割合が[1:(0.02~200):(0.02~200):(0.2~1000)]、特に好ましくは[1:(1~10):(1~20):(2~20)]のものが前記近赤外領域における光透過率を低くする効果が顕著である。

【0025】本発明の近赤外線カットフィルター形成用組成物は、以上説明した結合剤(i)、酸化物粉末(ii)及び染料(iii)を必須成分として含有し、これらの配合割合は、[100:(1~100):(0.01~5)]、特に好ましくは[100:(5~50):(0.02~2)]が望ましい。

【0026】なお、酸化物粉末(ii)が前記範囲より少ないと近赤外領域の波長の光透過率が高くなり、近赤外線カットオフする機能が低下し、逆に多過ぎると可視領域の波長の光透過率が低くなり、透明性が低下し、さらに得られるフィルターの物理的・化学的特性が低下する傾向にある。

【0027】また染料(iii)が前記範囲より少ないと波長700~1400nmの近赤外領域の光透過率を低下させる効果が少なくなり、逆に多過ぎると可視領域の波長の光透過率が低くなり、透明性が低下する傾向にある。

【0028】本発明の近赤外線カットフィルター形成用組成物において、必要に応じて配合する溶媒としては、結合剤が溶解もしくは安定に分散するような溶媒を適宜選択すればよく、具体的には水；メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール；キシレン、トルエン等の芳香族系炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のエーテル等あるいはこれらの混合物が代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】なお、溶媒の量は、塗装(印刷)作業性等を考慮し、任意に決定されるが、通常組成物の固形分が10~100重量%になるような量が適当である。

【0030】本発明の近赤外線カットフィルター形成用組成物は、近赤外線をカットオフしたい基材に直接塗装もしくは印刷して、近赤外線カットフィルターとしての硬化塗膜を形成させる方法；本発明の組成物をフィルム状や板状等に成形し、その成形物を近赤外線カットフィルターとして近赤外線をカットオフしたい基材に積層もしくは包囲する方法；本発明の組成物から得られた前述の塗膜や成形物を透明なガラス製もしくはプラスチック製基板に積層させ、その積層体を近赤外線カットフィルターとして近赤外線をカットオフしたい基材に積層もしくは包囲する方法等により適用される。

【0031】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の近赤外線カットフィルター形成用組成物は、可視光に対する透過性があり、かつ近赤外線に対する高いカットオフ機能を有し、しかも低コストで、量産性に優れたフィルターを製造することが可能となる。

【0032】従って、各種IC装置の誤動作防止用として、またカード等の偽造防止用として、さらに各種窓等において近赤外線を吸収する近赤外線吸収用等に広く利用出来る。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、実施例中「部」は「重量部」を意味するものである。

<実施例1~4>及び<比較例1~4>表1に示す結合剤、ITO粉末又はATO粉末、染料、溶媒及び分散剤を均一に混合、分散し、近赤外線カットフィルター用組成物を調製した。

【0034】各組成物を、透明ガラス基板上に乾燥膜厚100μmになるように塗布し、フィルターを作製した。

【0035】得られたフィルターにつき、自記分光光度計323型(日立製作所社製)を用いて分光測定し、求めた分光透過率曲線を図1、図2、図3に示した。

【0036】図1、図2、図3より明らかな通り、本発明の組成物を使用した実施例1~4より得られたフィルターは、可視領域の波長400~699nmの光に対する透過性があり、かつ近赤外線領域の波長700nm以上の光に対して光透過率が低く、近赤外線カットフィルターとして有用であることが確認出来た。

【0037】一方、染料を含まない組成物を使用した比較例1、3、4より得られたフィルターは、近赤外線領域の波長700~1400nmの光に対して光透過率が高いものであった。またITO粉末もしくはATO粉末を含まない組成物を使用した比較例2より得られたフィルターは近赤外線領域の波長約1100nm以上の光に対し

(5)

特開平9-324144

7

8

て光透過率が高いものであった。

【0038】なお、得られたフィルタの光最大透過率比

【0039】

〔（波長400～699nmの光に対する最大透過率）

【表1】

／（波長700～2200nmの光に対する最大透過率）＊

		(単位：部)							
		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
基材	透明アクリル樹脂	100	100	63	100	100	100	63	100
	透明シリコン樹脂			37				37	
ITO粉末 注 ¹⁾		36	36	9		36		9	
ATO粉末 注 ²⁾					36				36
染料	染料(イ) 注 ³⁾	0.07		0.02	0.07		0.07		
	染料(ロ) 注 ⁴⁾	0.08		0.03	0.08		0.08		
	染料(ハ) 注 ⁵⁾	0.09		0.03	0.09		0.09		
	染料(ニ) 注 ⁶⁾	0.40	1.20	0.12	0.40		0.40		
溶媒	キシレン	75	75	4	75	75	50	4	75
	トルエン	50	50	16	50	50	33	16	50
	メチルエチルケトン	70	70	16	70	70	47	16	70
	エチルアセテート	25	25		25	25	17		25
媒	メタノール	4	4		4	4	3		4
	エタノール			2				2	
	イソプロピルアルコール			26				26	
リン酸系分散剤				0.5				0.5	
光最大透過率比 注 ⁷⁾		5.5	4.6	4.0	5.4	1.1	0.4	1.1	1.0

注1) 平均一次粒子径 0.2μm、光透過率比〔（波長550nmの光に対する透過率）／（波長1180nmの光に対する透過率）〕5

注2) 平均一次粒子径 0.2μm、光透過率比〔（波長550nmの光に対する透過率）／（波長1180nmの光に対する透過率）〕4.6

注3) 光透過率比〔（波長550nmの光に対する透過率）／（波長740nmの光に対する透過率）〕45の染料〔「HR-175」（三井東圧化学社製商品名）〕

注4) 光透過率比〔（波長550nmの光に対する透過率）／（波長778nmの光に対する透過率）〕33の染料〔「HR-181」（三井東圧化学社製商品名）〕

注5) 光透過率比〔（波長550nmの光に対する透過率）／（波長794nmの光に対する透過率）〕10の染料〔「HR-180」（三井東圧化学社製商品名）〕

注6) 光透過率比〔（波長550nmの光に対する透過率）／（波長930nmの光に対する透過率）〕3.5の染料〔「MIR-316」（三井東圧化学社製商品名）〕

注7) （波長400～699nmの光の最大光透過率）／（波長700～2200nmの光の最大光透過率）

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2及び比較例1、2のフィルターについての分光透過率曲線図である。

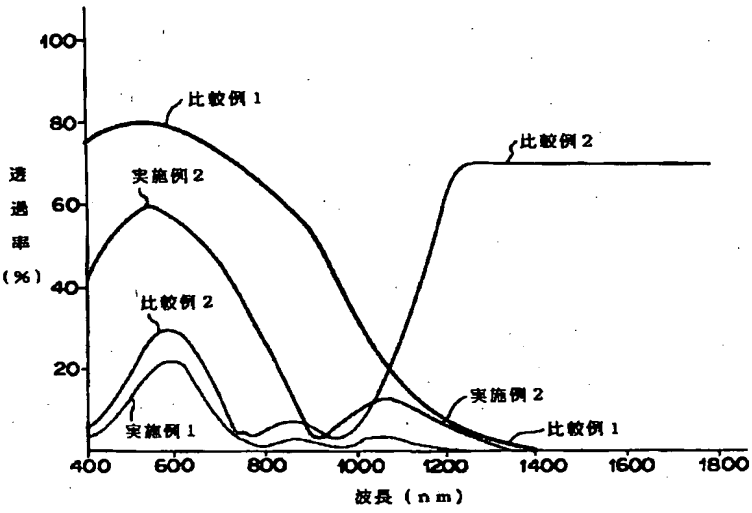
【図2】実施例3及び比較例3のフィルターについての分光透過率曲線図である。

【図3】実施例4及び比較例4のフィルターについての分光透過率曲線図である。

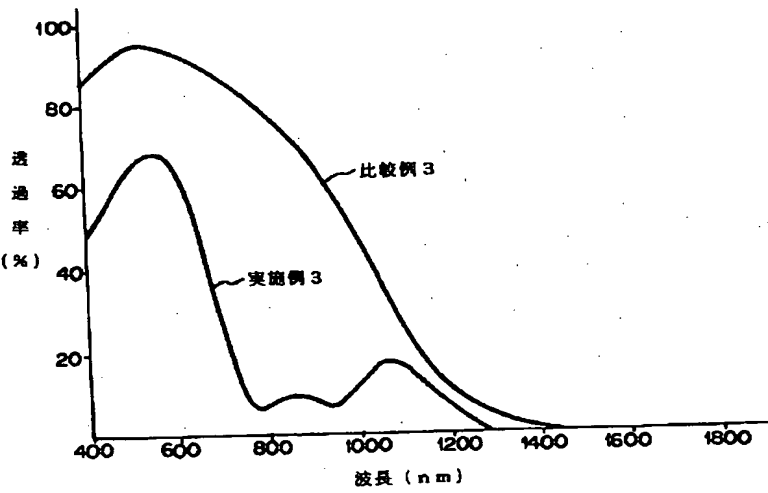
(6)

特開平9-324144

【図1】



【図2】



(7)

特開平9-324144

【図3】

